

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25110

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/06			C 0 1 B 31/06	Z
B 0 1 J 19/00			B 0 1 J 19/00	N
C 3 0 B 29/04		7202-4G	C 3 0 B 29/04	Z
// C 1 0 M 103/02			C 1 0 M 103/02	Z
C 2 3 C 16/26			C 2 3 C 16/26	
審査請求 有 請求項の数10 書面 (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-206399

(22) 出願日 平成7年(1995)7月10日

(71) 出願人 000147811

株式会社石塚研究所

神奈川県平塚市大神3463番地2

(71) 出願人 595048692

平木 昭夫

滋賀県草津市南笠町字新池91番地南笠宿舍

F-102

(72) 発明者 平木 昭夫

滋賀県草津市南笠町字新池91番地F-102

(72) 発明者 伊藤 利道

大阪府箕面市小野原東六丁目28番7号202

(72) 発明者 八田 章光

大阪府吹田市片山町二丁目2番17号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性ダイヤモンド微細粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の主な目的は、微細粒子状のダイヤモンドと混在している不純物を除去すると共に、表面状態を改質し、これによって水、アルコール等の、通常使用されている溶媒（分散媒）中において安定な形で懸濁、分散できるダイヤモンド微細粒子、およびその効果的な*

平均粒径 (nm)	
	200未満
200以上	500未満
500以上	1000未満
1000以上	2000以下

(2) 平均粒径2 μ m以下のダイヤモンド粒子を、硫酸を含む処理液中で200℃以上の処理温度に加熱し、これによって共存する不純物を除去すると同時に、表面

* 製法を提供することにある。

【構成】 (1) 以下の各平均粒径を有する粒子について、90%以上のフラクションがpH7.0の精製水中に懸濁状態を維持する時間が、それぞれの平均粒径範囲ごとに下記に示される値である、ダイヤモンド微細粒子。

懸濁時間 (時間)	
24	以上
8	以上
2	以上
0.5	以上

に親水性の原子および/または官能基を付与することを特徴とする、親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の各平均粒径を有する粒子について、90%以上のフラクションがpH7.0の精製水中*

平均粒径 (nm)	
200未満	
200以上 500未満	
500以上 1000未満	
1000以上 2000以下	

懸濁時間 (時間)	
24	以上
8	以上
2	以上
0.5	以上

【請求項2】 以下の各平均粒径を有する粒子について、90%以上のフラクションがpH7.0の精製水中に懸濁状態を維持する時間が、それぞれの平均粒径範囲※

平均粒径 (nm)	
200未満	
200以上 500未満	
500以上 1000未満	
1000以上 2000以下	

懸濁時間 (時間)	
48	以上
16	以上
4	以上
1	以上

【請求項3】 90%以上のフラクションがpH4.0の無機酸酸性水溶液中で6時間以上懸濁状態を維持する、平均粒径200nm以下のダイヤモンド微細粒子。

【請求項4】 平均粒径2μm以下のダイヤモンド粒子を、硫酸を含む処理液中で200℃以上の処理温度に加熱し、これによって共存する不純物を除去すると同時に、表面に親水性の原子および／または官能基を付与することを特徴とする、親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【請求項5】 上記処理液が濃硫酸である、請求項4に記載の親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【請求項6】 上記処理液が発煙硫酸である、請求項4に記載の親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【請求項7】 上記処理液が酸化剤を含有する、請求項4に記載の親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【請求項8】 上記酸化剤が硝酸、過塩素酸、クロム酸、過マンガン酸および硝酸塩から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載の親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【請求項9】 上記硝酸塩が硝酸カリを含有する、請求項8に記載の親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【請求項10】 上記処理温度が250℃以上である、請求項4に記載の親水性ダイヤモンド微細粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンド微細粒子、特に潤滑剤、表面改質剤、研磨材としての用途において単粒子層として利用可能な、親水性のダイヤモンド微細粒子、及びこのような微細粒子の製造に特に効果的な方法に関する。

【0002】

* に懸濁状態を維持する時間が、それぞれの平均粒径範囲ごとに下記に示される値である、ダイヤモンド微細粒子。

10※ ごとに下記に示される値である、請求項1に記載のダイヤモンド微細粒子。

【従来の技術】 現在、研磨材やその他の用途のために微細なダイヤモンド粒子が市販されており、平均粒径0-1/8μmの微細粉や粒径5nmの超微粉が潤滑剤、表面改質剤、研磨材等の用途に用いられている。これらの微細粒子は通常、マトリックス中や支持材上に、単粒子単位で分散させて均一な分布を得るために、適当な溶媒を用いて湿式で混合や塗布の操作を行うことが多い。

【0003】ダイヤモンド粒子の表面は、相互に結合した炭素原子で構成されている場合もあるが、異種の原子や官能基との結合によって、表面エネルギーが相対的に低い状態に保たれている場合も多い。このことから粒度の減少につれて、特にサブミクロンの粒子の物性には、バルクの性質だけでなく、表面の状態が大きく影響することになる。

【0004】したがって微細ダイヤモンドの表面物性、例えば乾燥粒子としての凝集性、溶媒に対する親水性、親油性等の性状は、ダイヤモンド粒子表面の炭素原子と結合した、あるいは吸着されている原子や官能基に大きく依存する。ダイヤモンドの表面に付着すると考えられる原子や官能基の種類、および付着処理方法については、H. B. ノビコフ編の「ダイヤモンドの物理的性質」(1987年)ナウコパ・ドウムカ社刊、147頁に概説されている。

【0005】上記のダイヤモンド微細粉は概して、天然の、あるいはプレス等の加圧を用いる、いわゆる静的高圧下で得られた比較的粗い粒子を粉砕して調製され、あるいは、衝撃圧力下で合成された微粉の凝集体として得られている。これらの微細粉はどちらの場合も最終製品に至るまでに種々の物理的、化学的な処理を経るので、用いられる処理方法に応じて、それぞれ特有の物性を示すことになる。

50 【0006】例えば静的高圧法で合成されたダイヤモンド

ドでは、合成時に融剤金属や反応室の構成物質がダイヤモンド中に取り込まれ、介在物や、置換原子として存在している。このようなダイヤモンド粒子を原料として用いると、微粉を作製する際の破碎工程において、介在物などが存在する結晶の不完全な箇所が優先的に破碎され、破面に露出した不純物は、引き続いて実施される酸処理工程において溶解除去されるので、全体としての不純物レベルは低下する傾向にある。しかし酸に溶解しにくい破碎装置からの汚染物質——たとえばクロム——や、破碎面から脱落した未反応グラファイトなどは濃縮される傾向にあり、これらの汚染物質やグラファイトは、濾別または遠心分離による最微粉のダイヤモンドの捕集の際に、これに伴うことになる。この結果、しばしば認められるように、一般にゼロクラスと呼ばれる、アンダーサイズを除いていない品種の微粉ダイヤモンドは、灰色あるいはさらに濃い色調を呈する。

【0007】一方衝撃圧力を用いて合成された微粉ダイヤモンドの場合は、合成方法の詳細にまだ不明な点があることから、不純物の由来は必ずしも明らかではないが、未反応グラファイトの他に、少なくとも反応装置、乃至は反応時のマトリックス物質と思われる元素が検出されている。

【0008】上記のようにダイヤモンド粒子の形成過程において、合成反応後、生成されたダイヤモンドは反応生成物から単離されるまでに、湿式で各種の薬品処理を経るので、粒子表面の炭素原子が酸素原子や水酸基と結合している場合があり、このため合成ダイヤモンドは一般に、天然ダイヤモンドに比べると親水性であると言われている。

【0009】上記の表面性状は、ミクロンサイズのダイヤモンドの湿式分級工程において、粒子径と粒子沈降速度との関係を表すストークス則からのずれを生じさせ、分級性能の再現性を低下させる原因となっている。しかし通常の薬品処理で得られるダイヤモンド粒子の表面は、一般に水、アルコールのような極性溶媒中に、安定な形で懸濁、分散できるような状態までには至っていない。

【0010】酸素原子や水酸基以外で、微粉ダイヤモンドと共存する不純物としては、ICPや無機定性分析による検出元素として、Si、Al、Fe、Cr、Mn、Cu、Ca、S、Cなど多岐にわたることが知られている。上記のいずれの製法で合成されたダイヤモンドについても、これらの不純物の一部は、ダイヤモンド粒子の表面と何らかの形で相互作用を有すると考えられ、このような相互作用を起点として、水中においてこれらのダイヤモンド粒子の凝集が生じると考えられる。即ち従来入手可能な微粉ダイヤモンドの多くは、これらの不純物の作用によって凝集体となっており、極性、非極性のいずれの溶媒中においても、また超音波振動を加えても完全に解砕することは困難であり、さらに一旦解砕できた

ように見えても、すぐに再凝集し沈降することが観察されている。

【0011】ダイヤモンド微細粒子は、潤滑剤、表面改質剤、研磨材等として有望な材料である。しかしこれらの用途において、これらの微細粒子を個々に、すなわち単粒子としてマトリックス中に分散したり、単粒子層として支持材上に塗布しなければならない。このような分散性は、ダイヤモンド粒子表面における不純物との相互作用の排除、および粒子表面の分散媒とのなじみの改善によって達成できる。しかし従来、ダイヤモンド微細粒子にこのような物性を効果的に付与する技術は知られていなかった。

【0012】一方、ダイヤモンド微細粉を金属またはセラミックスの表面に被覆した複合材も耐摩耗材料として有望であるが、例えばこれをメッキにより作製する場合には、メッキ処理の工程を通じて、ダイヤモンド粒子がメッキ液中に安定な形で懸濁していること、即ち処理時間内に液中の分散粒子の濃度や、粒度分布が変化しないことが要求される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の主な目的は、上記のように、微細粒子状のダイヤモンドと混在している不純物を除去すると共に、ダイヤモンド粒子の表面状態を改質し、これによって水、アルコール等の、通常使用されている溶媒（分散媒）中において安定な形で懸濁、分散できるダイヤモンド微細粒子、およびその効果的な製法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】 本発明においては、ダイヤモンド微細粒子を、硫酸を含有する処理液、特に濃硫酸や発煙硫酸中にて200℃以上、より好ましくは250℃以上の処理温度に加熱し、煮沸する。この操作によって、ダイヤモンド粒子中に、あるいは粒子と混在している不純物が除去されると同時に、ダイヤモンド微細粒子の表面に、親水性の原子および／または官能基が形成され、親水性のダイヤモンド微細粒子が得られる。

【0015】上記処理液には、硝酸、過塩素酸、クロム酸、または過マンガン酸等の酸、あるいは硝酸カリ等の硝酸塩のような、酸化剤を含有させることができる。この場合、より低い温度で、同様の効果が達成される。

【0016】本発明を適用するダイヤモンド粒子としては、微細なものほど効果が顕著である。すなわち懸濁状態維持時間の増加が著しい。しかしダイヤモンド粒子のサイズが大きくなるのに伴って重力の影響が無視できなくなり、分散媒中において長時間懸濁状態を維持することが困難になる。したがって本発明におけるダイヤモンド微細粒子としては、平均粒径2μm以下のものを使用する。本発明の処理法を適用することにより、精製水中において、粒子径2μmのものについて少なくとも0.5時間、1μm以下のものについては2時間以上、実質

的に沈降粒子を生じない状態が維持される。粒子径がさらに細くなるにつれて懸濁維持時間はさらに延び、粒子径200nm以下になると一昼夜以上の懸濁状態の維持が可能になる。そのうえ、このような微細粒子については、pH4.0の無機酸による酸性水溶液中においても、6時間以上、懸濁状態が維持される。さらに本発明においては、このような懸濁状態を維持する表面状態が、高再現性にて達成されるものである。

【0017】ダイヤモンド粒子の分散媒としては、水またはアルコールといった極性溶媒が広く用いられることから、表面を親水性とし、同時に表面に付着している不純物元素や、混入している異種物質を除去した微粉ダイヤモンドが、汎用性のある材料といえる。ダイヤモンド粒子は酸性の液中では凝集する傾向があることから、水中における分散状態を維持するために、弱アルカリ性の水を用いる方法がしばしば採用される。しかしダイヤモンドを懸濁状態で用いる用途の面からは、弱アルカリ性の水を用いる方法が、必ずしも汎用性を有するとは言えない。

【0018】ダイヤモンドの水中における分散状態は、水中に存在する各種のイオンによっても影響される。したがって本発明におけるダイヤモンド微細粒子の親水性の評価基準には、本質的にpH=7.0のイオン交換水、蒸留水等の、精製水中における安定性、すなわち懸濁状態維持時間を用いる。

【0019】本発明の親水性ダイヤモンド微細粒子は本質的に、平均粒径2μm以下のダイヤモンド粒子を、硫酸を含む処理液中で200℃以上、より好ましくは250℃以上の処理温度に加熱（煮沸）し、これによって共存する不純物を除去すると同時に、表面に親水性の原子および／または官能基（例えばC=O、-OH）を付与することによって得られる。

【0020】この際、被処理品が平均粒径数nmの、いわゆるナノサイズの超微粉ダイヤモンドの場合は、空气中において350℃以上で酸化による減量が認められることから、処理温度は350℃を超えてはならない。

【0021】一方ミクロンサイズのダイヤモンドについては、空气中における酸化の開始温度が約500℃であることから、処理温度の上限値をより高く設定することが可能であるが、反応装置の選択範囲や、反応速度の制御の観点から、400℃が妥当な上限と考えられる。

【0022】本発明方法の熱濃硫酸処理においては、三酸化イオウによる強い酸化作用によって、不純物元素との硫酸塩の形成、混在するグラファイトのガス化が生じる。加えて加熱処理終了後に、水を加えて硫酸を希釈する際に強酸性の水溶液が形成される。この結果、ダイヤモンド粒子が凝集する際の起点となっている不純物が、効果的に除かれる。同時にダイヤモンド表面への酸素原子の結合も生じ、C=O結合、あるいは後の水和過程で形成されるOH基によって、親水性のダイヤモンドにな

ると考えられる。これらの効果はダイヤモンドの粒径が小さい程顕著であり、このため平均粒径が200nm以下の粒子ではpH4.0の無機酸による酸性溶液中においても6時間以上、安定な懸濁状態が維持される。

【0023】硫酸に添加する酸化剤としては、硝酸、過塩素酸、クロム酸、過マンガン酸、あるいは硝酸カリなどの硝酸塩、またはこれらの混合物など広い範囲から選択することができ、これらの酸化剤を添加、併用することによって、硫酸のみを用いる場合に比して、煮沸処理温度を低くすることができる。これらの酸化剤を併用した処理を行った場合も、得られたダイヤモンドの表面分析によって、C=O基やOH基が検出されることから、熱濃硫酸中における場合と類似の反応が、より低い温度で進行していると考えられる。

【0024】また必要に応じて上記の処理の前後に、主としてグラファイトの除去を目的とした過塩素酸処理や、シリカ除去のためのフッ化水素酸処理、シリカ、アルミナの同時除去のためのアルカリ溶融などの処理を加えることができる。

【0025】本発明方法によって得られたダイヤモンド微細粒子は、水中における分散性が著しく良好であり、水中に投じるだけで溶解に似た形で分散し、乳白色の液を形成する。水中に分散したダイヤモンド粒子は、粒度測定の結果から、ほぼ単粒子単位、多くても数粒子単位での分散となっていると考えられ、ダイヤモンド粒子の表面が、親水性の原子または原子団で覆われていると推定される。この際に粒子の解砕のための超音波処理は、通常不要である。

【0026】このように、液中においてダイヤモンド粒子はほぼ単粒子の形で懸濁しているので、ダイヤモンドの単層膜の形成や、他の材料との均一混合が可能となる。このような操作を実施する場合には、必要に応じて水との相互溶解度を有する溶媒を用いることにより、ダイヤモンド粒子の分散濃度の制御や、プラスチック原料のモノマーとの均一混合が可能である。

【0027】例えば市販のクラスターダイヤモンドを出発原料に用い、本発明による処理を施した後、水-アルコール系を分散媒とする懸濁液を調製し、この中にシリコン基板を浸漬し、CVD法によるダイヤモンド合成に供することにより、高密度の核形成点を形成することが可能である。

【0028】また同様の手法を用いて、サブミクロンサイズのダイヤモンド粒子の懸濁液中にシートの素材を浸漬するか、あるいはシート素材上に懸濁液を塗布することによって、粒度ならびに付着むらのない研磨シートを作製することも可能である。

【0029】一方粒径が数μmのダイヤモンド粒子を砥粒として用いた研磨工具の製作に際して、本発明により処理したダイヤモンド粒子を溶媒中に分散させておき、この溶媒と液状または粉末状のマトリックス材料とを混

10

20

30

40

50

合することにより、マトリックス中に砥粒が均一に分布した工具を製作することが可能である。

【0030】以下の実施例において、水中に分散させたダイヤモンド微粉の沈降実験では、pH7.0の精製水100mlに200mgのダイヤモンドを加えた分散液から、25mlを試験管に分取し、試験管を静置して観察し、透明な上澄み液層が認められる時点、沈降開始とみなした。なお以下の実施例中を含め、本願明細書中で用いる粒径表示は、300nm以下については、遠心沈降法による測定値を、300nmを超える粒子については、レーザー回折散乱法による測定値によった。

【0031】

【実施例1】原料として市販のクラスターダイヤモンドを用いた。これは公称平均粒径5nmの暗褐色の粒子であって、凝集により二次粒子を形成していることが、400倍の光学顕微鏡観察によって認められた。この二次粒子を水中またはアセトン中に投じて超音波を加えたが、解砕するのは困難であった。一旦解砕できたように見えたこともあったが、すぐに再凝集して沈降し始めた。さらにこの粒子を濃硫酸中に投じ、約100℃で2時間加熱した後、十分に水洗を行った粒子も、精製水中に分散させると、分散後数分で沈降が始まるのが認められた。

【0032】この試料20gを、5%・濃HNO₃—濃H₂SO₄200mlと共にフラスコ中へ入れ、超音波を加えて解砕したのち加熱し、300～320℃で2時間煮沸した。放冷後多量の水を加えて酸を希釈し、遠心機を用いて分離と水洗とを行い、乾燥することによって灰褐色の微細粉末を回収した。この粉末は精製水中に投入するだけで、溶解するような形で分散して灰色の液となり、24時間放置しても沈降物は認められず、72時間後においても実質的な変化は認められなかった。なお水中に分散させる際に、超音波を加える必要はなかった。

【0033】得られた微粉末を分散させた水溶液中に、硫酸を加えてpH4.0の弱酸性とした場合についても観察を行ったが、12時間経過後にも沈降物は生じず、処理品は弱酸性の水溶液中においても、安定な分散状態を維持することが認められた。

【0034】次にこのダイヤモンド粒子を、CVD法における核形成剤として用いた。まず1リットルの精製水中に上記の処理を行ったクラスターダイヤモンド0.1gを分散させ、さらにこの1容に対して、メチルアルコール2容を加えた処理液を調製した。この中にシリコン基板を浸漬した後、直ちに引き上げてドライヤーで乾燥し、マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド合成に供した。この基板を用いた反応では、反応開始後10分間で、膜厚約50nmの均一な厚さの膜が形成された。この工程における核形成密度を知るために、反応開始後5分間で反応を中断し、形成核の個数を計測し、ほ

ぼ 5×10^{11} の核形成密度であることを確かめた。即ち 5×10^{11} 個以上の微粒子を核形成の種として、基板上に均一に付着できたことになる。

【0035】

【比較例】比較のために、ミクロンサイズダイヤモンドを、従来一般的に用いられている超音波振動法によって分散させて懸濁液を調製した。これにシリコン基板を浸漬して傷つけ加工を行い、上記実施例と同一の反応条件においてマイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド合成に供した。この場合の核形成密度は、最大で 1×10^{10} のオーダーであった。また均一な厚さの膜の形成には2～4時間を要した。

【0036】

【実施例2】粒度0-1/4のミクロンサイズダイヤモンド粉末を処理原料に使用した。この粉末は、1/4ミクロン以上のサイズのフラクシオンを除いた残りの微粉を、遠心分離機を用いて捕集したものであって、平均粒径は180nmであり、暗灰色を呈していた。ICP分析による半定量分析によって、不純物としてAl、Si、Cr、Feが、それぞれ0.1～0.2%含まれていることが認められた。

【0037】この粉末100gに500mlの硫酸を加え、280～320℃で6時間煮沸処理を行い、続いてフッ化水素酸処理も実施した。水洗、乾燥後の処理品は明るい白色を呈しており、上記の不純物はいずれも元の1/10以下となっていることが、ICP分析によって確かめられた。また赤外吸収分析によって、ダイヤモンドの表面に—OH、C=Oの官能基が形成されていることも確かめられた。得られた処理品のダイヤモンド微粉を精製水中に分散した液は白色であり、分散後2昼夜を経過しても、沈降粒子は認められなかった。またこの処理品は、pH4.0の塩酸酸性水溶液中において6時間以上の懸濁状態を維持することも認められた。

【0038】本発明による処理の効果の評価の一つとして、処理前及び処理後のダイヤモンド粒子に対し、ラマン分光分析を実施した。未処理粒子の場合にはレーザービームを照射すると、光の吸収により爆発的に燃焼飛散し、測定不能であった。これに対し処理品においては、光の反射が良好なため、このようなトラブルは生じず、ダイヤモンドによるピークのみを有する図形が得られた。

【0039】本処理品を用いて懸濁メッキ作業を行った。基板として100×100mmの析出面を研磨仕上げた、厚さ10mmのSUS板を用いた。メッキ液1リットル中に、硫酸ニッケル300g、塩化ニッケル50gと共に、本処理品のダイヤモンド粒子5gを溶解した。液のpH4.5、液温50℃、電流密度2A/dm²の条件を用い、厚さ約5μmの膜を形成した。メッキ操作の際には強制攪拌は行わなかった。SEM観察によって、約25vol%のダイヤモンド粒子がニッケルで

固定された構造となっていることが認められた。得られた板は、セラミックス粉末成型プレスに取り付けるシートとして使用した。

【0040】

【実施例3】 粒度0-2のミクロンサイズダイヤモンド粉末を処理原料に使用した。この粉末は、実施例2と同じ手法を用いて、2 μ m以上のサイズのフラクションを除いた残りの微粉を捕集したものであって、平均粒径は1.06 μ mであり、灰色を呈していた。この粉末100gに500mlの硫酸と、50gのKNO₃を加え、210~230℃で3時間煮沸処理を行った。得られた処理品は白色を呈しており、精製水中に分散した液は乳白色を呈していた。この液においては、分散後12時間を経過しても、沈降粒子は認められなかった。これに対し、上記の処理を行わなかった場合には、分散後1時間で沈降の開始が認められた。

【0041】 上記処理品を用いて、実施例2と同じ手法の懸濁メッキによって、センターレスグラインダー用のワーク支持台に、10 μ m厚さのダイヤモンド混入ニッケルメッキを施した。ワーク支持台の摺動面のサイズは、幅30mm、長さ600mmであり、素材はSUS304であった。メッキは実施例2と同様の条件で行った。懸濁メッキ処理を行ったワーク支持台は、焼結アルミナの研削における受台として、3ヶ月以上の使用に耐えた。なおメッキ処理を行わない場合には、摺動による磨耗のため、2週間の使用で交換が必要であった。

【0042】

【実施例4】 粒度2-3のミクロンサイズダイヤモンド粉末を処理原料に使用した。この粉末の平均粒径は1.98 μ mであり、灰白色を呈していた。この粉末200gを、800mlの硫酸中に投入して210~240℃に加熱し、間欠的にクロム酸水溶液を滴下し、クロム酸の赤色を維持する状態で2時間煮沸処理を行った。

冷却後充分に水洗した処理品は白色を呈し、精製水中に*

粒度呼称	平均粒径 (nm)	硫酸量 (ml)	添加酸化剤 種類	添加量	処理温度 (℃)	懸濁時間 (hr)
1-2	1530	500	-	-	300-320	1
		500	HClO ₄	50 ml	210-230	4
0-1	540	800	-	-	300-320	9
		800	HNO ₃	50 ml	280-300	20
0-1/2	420	800	-	-	290-310	12
		800	KNO ₃	100 g	240-270	30
0-1/6	140	800	-	-	290-310	30
		800	KNO ₃	100 g	240-270	60

【0046】

【発明の効果】 以上詳述したように、本発明においては、ダイヤモンド微細粒子を硫酸含有処理液中で加熱することにより、混在している不純物が除去されると共

* 分散した液は乳白色を呈した。この液においては、分散後2時間を経過しても、沈降粒子は認められなかった。なお、上記の処理を行わなかった場合には、分散直後に沈降の開始が認められている。

【0043】 得られた処理品10gに、メチルアルコール100mlを加えて濃厚な分散液を調製し、次いでフェノール樹脂50gを添加して十分に攪拌した。得られた混合液を弱く加熱してアルコールを蒸発させ、粘潤な液となった時点で砥石の金型中へ注入し、190℃の加熱、面圧200kg/cm²の加圧によって、超硬合金の検鏡試料製作用の、外径150mm、内径100mmの6A2タイプの、カップ型研磨砥石を製作した。この砥石においては、ダイヤモンド粒子が実質的に単粒子でマトリックス中に分散していることが、顕微鏡観察によって確かめられた。

【0044】

【実施例5】 ゼロクラスと呼ばれているミクロンサイズダイヤモンド用の原料を、一旦水中に分散させ、一昼夜静置した後の上澄み液を遠心分離して捕集した微粉を、処理原料に用いた。この粉末は平均粒径が90nmで、黒色を呈した。この粉末100gについて、硫酸500mlと、50mlのHNO₃を加え、270~300℃で4時間煮沸処理を行った。得られた処理品は灰色を呈し、精製水中に分散した液は灰白色を呈した。この液においては、分散後72時間を経過しても、沈降粒子は認められなかった。この分散液をダイヤモンド濃度100ppmに希釈し、実施例1と同じ方法によって、CVDダイヤモンドの核形成剤として用いたところ、核形成密度として約 1×10^{11} の値が得られた。

【0045】

【実施例6】 被処理ダイヤモンド量を100g、加熱処理時間を1時間に固定した一連の処理において、精製水中における概略懸濁時間の比較を行った。結果を以下に示す。

粒度呼称	平均粒径 (nm)	硫酸量 (ml)	添加酸化剤 種類	添加量	処理温度 (℃)	懸濁時間 (hr)
1-2	1530	500	-	-	300-320	1
		500	HClO ₄	50 ml	210-230	4
0-1	540	800	-	-	300-320	9
		800	HNO ₃	50 ml	280-300	20
0-1/2	420	800	-	-	290-310	12
		800	KNO ₃	100 g	240-270	30
0-1/6	140	800	-	-	290-310	30
		800	KNO ₃	100 g	240-270	60

に、ダイヤモンド粒子表面の親水性への改質が、効果的に達成される。これにより、水中で安定した懸濁状態を維持するダイヤモンド微細粒子の製造が可能となった。

【0047】 本発明方法を例えばクラスターダイヤモンド

ドに適用して懸濁液を作成し、これにて析出基板としてのシリコン薄板を前処理することにより、CVD法によるダイヤモンド形成において、従来方法に比べ、飛躍的*

*に高い核形成密度の達成が可能である。この結果、均一な厚さのダイヤモンド薄膜の形成が可能となった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 N 20:06				

(72)発明者 牧田 寛
 兵庫県川西市向陽台二丁目 1 番 59 号
 (72)発明者 西村 一仁
 福岡県北九州市小倉南区山本 694 番地 3

(72)発明者 石塚 博
 東京都品川区荏原六丁目 19 番 2 号
 (72)発明者 細見 暁
 栃木県小山市稲葉郷 138 番地 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-025110

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl. C01B 31/06
B01J 19/00
C30B 29/04
// C10M103/02
C23C 16/26
C10N 20:06

(21)Application number : 07-206399

(71)Applicant : ISHIZUKA KENKYUSHO:KK
HIRAKI AKIO

(22)Date of filing : 10.07.1995

(72)Inventor : HIRAKI AKIO
ITO TOSHIMICHI
HATTA AKIMITSU
MAKITA HIROSHI
NISHIMURA KAZUHITO
ISHIZUKA HIROSHI
HOSOMI AKIRA

(54) FINE HYDROPHILIC DIAMOND PARTICLES AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively produce fine diamond particles which can be suspended and dispersed in a stable form in a generally used solvent (dispersive medium) such as water or alcohol by removing impurities coexistent with particulate diamond and modifying the surface state of the diamond.

SOLUTION: Diamond particles of $\leq 2\mu\text{m}$ average particle diameter are heated to $\geq 200^\circ\text{C}$ treatment temp. in a treating soln. contg. sulfuric acid to impart hydrophilic atoms and/or functional groups to the surfaces of the diamond particles as well as to remove coexistent impurities and the objective fine hydrophilic diamond particles are produced. When the diamond particles are suspended in purified water of pH7.0, $\geq 90\%$ fraction of the particles maintain the suspended state for $\geq 24\text{hr}$ in the case of $< 200\text{nm}$ average particle diameter of the particles, for $\geq 8\text{hr}$ in the case of 200 to $< 500\text{nm}$, for $\geq 2\text{hr}$ in the case of 500 to $< 1,000\text{nm}$ and $\geq 0.5\text{hr}$ in the case of 1,000–2,000nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2691884

[Date of registration] 05.09.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The diamond very fine particle whose time amount to which 90% or more of fraction maintains a suspension condition in the purified water of pH7.0 about the particle which has each following mean particle diameter is the value shown below for every mean-particle-diameter range.

Mean particle diameter Suspension time amount (nm) (time amount)

Less than 200 24 Above 200 or more Less than 500 8 Above 500 or more Less than 1000 2 Above 1000 or more 2000 or less 0.5 It is [claim 2] above. The diamond very fine particle according to claim 1 whose time amount to which 90% or more of fraction maintains a suspension condition in the purified water of pH7.0 about the particle which has each following mean particle diameter is the value shown below for every mean-particle-diameter range.

Mean particle diameter Suspension time amount (nm) (time amount)

Less than 200 48 or more 200 or more Less than 500 16 or more 500 or more Less than 1000 Four or more 1000 or more 2000 or less One [claim 3] or more The diamond very fine particle with a mean particle diameter of 200nm or less to which 90% or more of fraction maintains a suspension condition in the inorganic-acid aqueous acids of pH4.0 for 6 hours or more.

[Claim 4] The manufacture approach of the hydrophilic diamond very fine particle which heats a diamond particle with a mean particle diameter of 2 micrometers or less in processing temperature of 200 degrees C or more in the processing liquid containing a sulfuric acid, and is characterized by giving the atom and/or functional group of a hydrophilic property to a front face at the same time it removes the impurity which lives together by this.

[Claim 5] The manufacture approach of a hydrophilic diamond very fine particle according to claim 4 that the above-mentioned processing liquid is concentrated sulfuric acid.

[Claim 6] The manufacture approach of a hydrophilic diamond very fine particle according to claim 4 that the above-mentioned processing liquid is an oleum.

[Claim 7] The manufacture approach of a hydrophilic diamond very fine particle according to claim 4 that the above-mentioned processing liquid contains an oxidizer.

[Claim 8] The manufacture approach of the hydrophilic diamond very fine particle according to claim 4 which is at least one sort as which the above-mentioned oxidizer is chosen from a nitric acid, perchloric acid, a chromic acid, permanganic acid, and a nitrate.

[Claim 9] The manufacture approach of a hydrophilic diamond very fine particle according to claim 8 that the above-mentioned nitrate contains nitric-acid potash.

[Claim 10] The manufacture approach of a hydrophilic diamond very fine particle according to claim 4 that the above-mentioned processing temperature is 250 degrees C or more.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to an approach especially effective for manufacture of the diamond very fine particle of a hydrophilic property available as a single particle layer, and such a very fine particle in the application as a diamond very fine particle especially lubricant, a surface treatment agent, and abrasives.

[0002]

[Description of the Prior Art] Now, the diamond particle detailed for the application of abrasives or others is marketed, and the detailed powder and the superfines with a particle size of 5nm which are mean particle diameter 0-1 / 8 micrometers are used for the application of lubricant, a surface treatment agent, abrasives, etc. These very fine particles perform actuation of mixing or spreading with wet using a suitable solvent in many cases, in order to make it distribute per simple grain child and to usually acquire uniform distribution the inside of a matrix, and on supporting material.

[0003] Although the front face of a diamond particle may consist of carbon atoms combined mutually, surface energy is kept relative in the low condition by an atom of a different kind and association with a functional group in many cases. Along with reduction in grain size, the condition of not only the property of bulk but a front face will influence the physical properties of a submicron particle greatly especially from this.

[0004] Therefore, it depends for descriptions, such as the surface physical properties of a detailed diamond, for example, coherent [as a desiccation particle], a hydrophilic property over a solvent, and oleophilic, on the atom and functional group which it combined with the carbon atom of a diamond particle front face, or are adsorbed greatly. It is outlined by "physical property of diamond" (1987) NAUKOBA DOUMUKA Co. ** edited by H.B. NOBIKOFU, and 147 pages about the class of the atom considered to adhere on the surface of a diamond, or functional group, and the adhesion art.

[0005] The above-mentioned diamond detailed powder is generally obtained as floc of the fines which ground the comparatively coarse particle obtained under the so-called static high voltage, and were prepared, or were compounded under the shock pressure which uses nature or the application of pressure of a press etc. Since it will pass through various physical and chemical processings by the time such detailed powder results in a final product in both cases, respectively characteristic physical properties will be shown according to the art used.

[0006] For example, with the diamond compounded with the static high pressure process, a fusing agent metal and the constituent of a reaction chamber are incorporated in a diamond at the time of composition, and it exists as inclusion and a substitutional atom. If such a diamond particle is used as a raw material, since dissolution clearance of the impurity which the imperfect part of the crystal with which inclusion etc. exists was preferentially crushed in the crushing process at the time of producing fines, and was exposed to the fracture surface will be carried out in the acid-treatment process carried out succeedingly, the impurity level as the whole tends to fall. However, the unreacted graphite, pollutant --, for example, chromium --, from the shredding equipment which is hard to dissolve in an acid, which dropped out of the crushing side will tend to be condensed, and will accompany these pollutants and graphite to this in the case of the uptake of the diamond of the maximum fines by the ** exception or centrifugal separation. Consequently, the fines diamond of the form which is not removing undersize generally called a zero class presents gray or a still deeper color tone so that it may often accept.

[0007] Although the origin of an impurity is not necessarily clear since a still unknown point is in the detail of a synthetic approach in the case of the fines diamond compounded using the shock pressure on the other

hand, the element considered at least to be the reactor or the matrix matter of reaction time other than unreacted graphite is detected.

[0008] It sets like the formation fault of a diamond particle as mentioned above, and since it will pass through various kinds of chemical treatments with wet by the time the generated diamond is isolated from a resultant after a synthetic reaction, the carbon atom on the front face of a particle may have combined with the oxygen atom or the hydroxyl group, and it is said that a synthetic diamond is generally a hydrophilic property compared with a natural diamond for this reason.

[0009] In the wet-classification process of the diamond of micron size, the shape of above table planarity produces the gap from the stokes rule showing the relation between particle diameter and particle settling velocity, and has become the cause of reducing the repeatability of the performance of classification. However, generally the front face of the diamond particle obtained by the usual chemical treatment has not resulted into water and a polar solvent like alcohol by the condition which can suspend in a stable form and can be distributed.

[0010] As an impurity which coexists with a fines diamond, it is known for except for an oxygen atom or a hydroxyl group as a detection element by ICP or inorganic qualitative analysis that Si, aluminum, Fe, Cr, Mn, Cu, calcium, S, C, etc. are various. It is thought that some of these impurities have an interaction in the front face and a certain form of a diamond particle, and the diamond compounded by which the above-mentioned process is also considered that condensation of these diamond particles arises in underwater with such an interaction as the starting point. That is, even if many of conventionally available fines diamonds serve as floc according to an operation of these impurities, it is difficult to crack thoroughly even if it adds supersonic vibration into a polarity and which [of a non-polarity] solvent, and it seems to further once have cracked, re-condensing immediately and sedimenting is observed.

[0011] A diamond very fine particle is an ingredient promising as lubricant, a surface treatment agent, abrasives, etc. However, in these applications, it must distribute in a matrix as each, i.e., a simple grain child, or these very fine particles must be applied on supporting material as a single particle layer.

Abatement of an interaction with the impurity in a diamond particle front face and the improvement of concordance with the dispersion medium on the front face of a particle can attain such dispersibility.

However, the technique which gives such physical properties effectively to a diamond very fine particle was not known conventionally.

[0012] On the other hand, although the composite which covered diamond detailed powder on the front face of a metal or the ceramics is also promising as an abrasion resistance material, when producing this by plating, for example, it is required through the process of plating processing that the diamond particle should have suspended in the stable form in plating liquid, i.e., neither the concentration of the particulate material in liquid nor particle size distribution changes into the processing time.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the main objects of this invention are to offer the diamond very fine particle which reforms the surface state of a diamond particle, sets in solvents (dispersion medium) usually used, such as water and alcohol, by this, and can be suspended and distributed in a stable form, and its effective process while removing a very fine particle-like diamond and the intermingled impurity as mentioned above.

[0014]

[Means for Solving the Problem] In this invention, 200 degrees C or more of diamond very fine particles are more preferably heated and boiled in processing temperature of 250 degrees C or more in the processing liquid containing a sulfuric acid especially concentrated sulfuric acid, or an oleum. Of this actuation, the atom and/or functional group of a hydrophilic property are formed in the front face of a diamond very fine particle, and the diamond very fine particle of a hydrophilic property is obtained by it at the same time the inside of a diamond particle or a particle, and the intermingled impurity are removed.

[0015] The above-mentioned processing liquid can be made to contain an oxidizer like nitrates, such as acids, such as a nitric acid, perchloric acid, a chromic acid, or permanganic acid, or nitric-acid potash. In this case, the same effectiveness is attained at lower temperature.

[0016] As a diamond particle which applies this invention, a more detailed thing has more remarkable effectiveness. That is, the increment in suspension condition maintenance time amount is remarkable. However, it becomes difficult for it to become impossible to disregard the effect of gravity in connection with the size of a diamond particle becoming large, and to maintain a long duration suspension condition in a dispersion medium. Therefore, as a diamond very fine particle in this invention, a thing with a mean particle diameter of 2 micrometers or less is used. By applying the approach of this invention, the condition

of not producing [thing / with a particle diameter of 2 micrometers] a settling particle substantially about a thing 1 micrometer or less in purified water for 2 hours or more for at least 0.5 hours is maintained.

Suspension maintenance time amount is prolonged further, and if it becomes the particle diameter of 200nm or less, maintenance of the above suspension condition will be attained one whole day and night, as particle diameter becomes still finer. Moreover, about such a very fine particle, a suspension condition is maintained in the aqueous acids by the inorganic acid of pH4.0 for 6 hours or more. Furthermore in this invention, the surface state which maintains such a suspension condition is attained with high repeatability.

[0017] Since polar solvents, such as water or alcohol, are widely used as a dispersion medium of a diamond particle, a front face is made into a hydrophilic property and the impurity element which has adhered to the front face simultaneously, and the fines diamond from which the dissimilar material currently mixed was removed can call it a flexible ingredient. Since a diamond particle tends to condense in acid liquid, in order to maintain an underwater distributed condition, the method of using weak alkaline water is often adopted. However, it cannot be said that the approach using weak alkaline water not necessarily has versatility from the field of the application which uses a diamond in the state of suspension.

[0018] The underwater distributed condition of a diamond is influenced by various kinds of ion which exists underwater. Therefore, stability in purified water, such as ion exchange water of pH=7.0 and distilled water, i.e., suspension condition maintenance time amount, is intrinsically used for the valuation basis of the hydrophilic property of the diamond very fine particle in this invention.

[0019] The hydrophilic diamond very fine particle of this invention is obtained by giving the atom and/or functional group (for example, C=O, -OH) of a hydrophilic property to a front face at the same time it removes the impurity which heats more preferably 200 degrees C or more of sulfuric acids in processing temperature of 250 degrees C or more in the included processing liquid (boiling), and lives a diamond particle with a mean particle diameter of 2 micrometers or less together by this intrinsically.

[0020] Under the present circumstances, when a processed article is the so-called superfines diamond of nano size with a mean particle diameter of several nm, since loss in quantity by oxidation is accepted [be / it / under / air / setting] above 350 degrees C, processing temperature must not exceed 350 degrees C.

[0021] Although it is possible to set up the upper limit of processing temperature more highly on the other hand since the initiation temperature of the oxidation in air about the diamond of micron size is about 500 degrees C, 400 degrees C is considered to be an appropriate upper limit from the selection range of a reactor, and a viewpoint of control of a reaction rate.

[0022] In heat concentrated-sulfuric-acid processing of this invention approach, formation of a sulfate with an impurity element and gasification of the intermingled graphite arise by the strong oxidation by sulfur trioxide. In addition, in case water is added and a sulfuric acid is diluted after heat-treatment termination, the water solution of strong acid nature is formed. Consequently, the impurity used as the origin at the time of a diamond particle condensing is removed effectively. Association of the oxygen atom on the front face of a diamond is also produced simultaneously, and to become the diamond of a hydrophilic property is considered by the OH radical formed in C=O association or a next hydration process. Such effectiveness is so remarkable that the particle size of a diamond is small, and, for this reason, a stable suspension condition is maintained by the particle 200nm or less for 6 hours or more in the acidic solution according [mean particle diameter] to the inorganic acid of pH4.0.

[0023] As an oxidizer added to a sulfuric acid, it can choose from large range, such as nitrates, such as a nitric acid, perchloric acid, a chromic acid, permanganic acid, or nitric-acid potash, or such mixture, and boiling processing temperature can be made low by adding and using these oxidizers together as compared with the case where only a sulfuric acid is used. Also when processing which used these oxidizers together is performed, since a C=O radical and an OH radical are detected, the case and the similar reaction in heat concentrated sulfuric acid are considered to go on at lower temperature by the surface analysis of the obtained diamond.

[0024] Moreover, before and after the above-mentioned processing, processing of the alkali fusion for simultaneous clearance of perchloric acid processing aiming at clearance of graphite, the hydrofluoric-acid processing for silica clearance, a silica, and an alumina etc. can mainly be added if needed.

[0025] The underwater dispersibility of the diamond very fine particle obtained by this invention approach is remarkably good, it distributes in the form which resembled the dissolution only by investing underwater, and it forms the liquid of opalescence. The diamond particle distributed underwater is considered to be distribution in a simple grain child unit and several [at most] grains child units mostly from the result of a particle size analysis, and is presumed that the front face of a diamond particle is covered by the atom or atomic group of a hydrophilic property. In this case, the sonication for cracking of a particle is usually

unnecessary.

[0026] Thus, since the diamond particle is mostly suspended in a simple grain child's form in liquid, homogeneity mixing with formation of the monolayer of a diamond and other ingredients is attained. When carrying out such actuation, homogeneity mixing with control of the distributed concentration of a diamond particle and the monomer of a plastics raw material is possible by using the solvent which has mutual solubility with water if needed.

[0027] For example, after using a commercial cluster diamond for a start raw material and performing processing by this invention, it is possible to form the nucleation point of high density by preparing the suspension which makes a water-alcoholic system a dispersion medium, being immersed and presenting the diamond composition by the CVD method with a silicon substrate into this.

[0028] Moreover, it is also possible by immersing the raw material of a sheet into the suspension of the diamond particle of submicron size, or applying suspension on sheet stock using the same technique, to produce a polish sheet without grain size and adhesion unevenness.

[0029] On the occasion of a fabrication of abrasive tools using the diamond particle whose particle size is several micrometers on the other hand as an abrasive grain, the diamond particle processed by this invention is distributed in a solvent, and it is possible liquefied or to manufacture [this solvent and] the tool by which the abrasive grain was distributed in the matrix by mixing a powder-like matrix material at homogeneity.

[0030] Under [all / initiation / sedimentation / event / of isolating 25ml preparatively in a test tube, putting and observing a test tube, and a transparent supernatant layer being accepted in a sedimentation experiment of the diamond fines made to distribute underwater, in the following examples, from the dispersion liquid which added the 200mg diamond to 100ml of purified water of pH7.0]. In addition, the particle-size display used in this application description depended [be / it / under / following examples / including /nm / 300 / or less] the measured value by the centrifuge on the measured value by the laser diffraction scattering method about the particle exceeding 300nm.

[0031]

[Example 1] The commercial cluster diamond was used as a raw material. This is the particle of dark brown with a nominal mean particle diameter of 5nm, and having formed the aggregated particle by condensation was admitted by 400 times as many optical microscope observation as this. Although this aggregated particle was invested underwater or into the acetone and the supersonic wave was added, it was difficult to crack. Although it had seemed to once have cracked, it re-condenses immediately and began to sediment. After investing this particle into concentrated sulfuric acid furthermore and heating by about 100 degree-C- for 2 hours, when the particle which fully rinsed was also distributed in purified water, it was admitted that sedimentation started in several minutes after distribution.

[0032] 20g of this sample -- 5% and dark HNO₃- dark -- it put in into the flask with H₂SO₄200ml, after adding and cracking a supersonic wave, it heated, and it boiled at 300-320 degrees C for 2 hours. A lot of water was added after radiationnal cooling, the acid was diluted, separation and rinsing were performed using the centrifuge and grey-brown detailed powder was collected by drying. This powder was only thrown in in purified water, it distributed in a form which is dissolved and it became gray liquid, even if it left it for 24 hours, sediment was not accepted, and a substantial change was not accepted 72 hours after. In addition, a supersonic wave did not need to be added when making it distribute underwater.

[0033] Although observed also about the case where added the sulfuric acid into the water solution which distributed the obtained impalpable powder, and it considers as the acescence of pH4.0, sediment was not produced after 12-hour progress, but it was admitted that a processing article maintained a stable distributed condition in a weak acidic water solution.

[0034] Next, this diamond particle was used as a nucleation agent in a CVD method. The processing liquid which was made to distribute cluster diamond 0.1g which performed the above-mentioned processing, and added [first,] methyl alcohol 2 ** to this 1 ** further into 1l. purified water was prepared. After the silicon substrate was immersed into this, it pulled up promptly, and dried with the dryer, and the diamond composition by the microwave plasma-CVD method was presented. At the reaction using this substrate, the film of the uniform thickness of about 50nm of thickness was formed in 10 minutes after reaction initiation. In order to know the nucleation consistency in this process, the reaction was interrupted in 5 minutes after reaction initiation, the number of a formation nucleus was measured, and it confirmed that it was the nucleation consistency of about 5x10¹¹. That is, it is able to adhere to homogeneity on a substrate considering 5x10¹¹ or more particles as a kind of nucleation.

[0035]

[Comparative Example(s)] For the comparison, the micron size diamond was distributed by the supersonic

vibration technique generally used conventionally, and suspension was prepared. It was processed by having been immersed and having damaged the silicon substrate to this, and the diamond composition by the microwave plasma-CVD method was presented in the same reaction condition as the above-mentioned example. The nucleation consistency in this case was the order of 1×10^{10} at the maximum. Moreover, formation of the film of uniform thickness took 2 - 4 hours.

[0036]

[Example 2] The micron size diamond powder of grain-size 0-1/4 was used for the processing raw material. This powder carried out uptake of the remaining fines except a fraction with a size of 1/4 microns or more using the centrifugal separator, and mean particle diameter is 180nm and was presenting dark gray. By the semi-quantitative analysis by ICP analysis, it was admitted as an impurity that aluminum, Si, Cr, and Fe were contained 0.1 to 0.2%, respectively.

[0037] 500ml **** was added to 100g of this powder, and hydrofluoric-acid processing was also continuously performed [for 6 hours] boiling processing and carried out at 280-320 degrees C. The processing article after rinsing and desiccation is presenting bright white, and it was confirmed by ICP analysis that each above-mentioned impurity has become 1/10 or less [of origin]. Moreover, by infrared-absorption analysis, it is on the front face of a diamond. - It was also confirmed that the functional group of OH and C=O is formed. The settling particle was not accepted, even if the liquid which distributed the diamond fines of the obtained processing article in purified water is white and after [distribution] 2 day and night passed. Moreover, it was also admitted that this processing article maintained the suspension condition of 6 hours or more in the hydrochloric-acid aqueous acids of pH4.0.

[0038] As one of the assessment of the effectiveness of processing by this invention, Raman spectroscopic analysis was carried out to the diamond particle before processing and after processing. When the laser beam was irradiated in the case of the unsettled particle, combustion scattering was explosively carried out by the absorption of light, and measurement was impossible. On the other hand, in the processing article, since the echo of light was good, such a trouble was not produced but the graphic form which has only a peak by the diamond was acquired.

[0039] The suspension plating activity was done using this processing article. The SUS plate with a thickness of 10mm which carried out polish finishing of the 100x100mm deposit side as a substrate was used. Into 1l. of plating liquid, 5g of diamond particles of this processing article was dissolved with 300g of nickel sulfates, and 50g of nickel chlorides. The film with a thickness of about 5 micrometers was formed using the conditions of pH4.5 of liquid, 50 degrees C of solution temperature, and current density 2 A/dm². Compulsive churning was not performed on the occasion of plating actuation. It was admitted that the about 25 vol(s)% diamond particle had structure fixed with nickel by SEM observation. The obtained plate was used as a chute attached in a ceramic powder moulding press.

[0040]

[Example 3] The micron size diamond powder of grain size 0-2 was used for the processing raw material. This powder carried out uptake of the remaining fines except a fraction with a size of 2 micrometers or more using the same technique as an example 2, and mean particle diameter is 1.06 micrometers and was presenting gray. A 500ml sulfuric acid and 50g KNO₃ were added to 100g of this powder, and boiling processing was performed at 210-230 degrees C for 3 hours. The obtained processing article is presenting white and the liquid distributed in purified water was presenting opalescence. In this liquid, even if 12 hours after distribution passed, the settling particle was not accepted. On the other hand, when the above-mentioned processing was not performed, initiation of sedimentation was accepted after distribution in 1 hour.

[0041] Diamond mixing nickel plating of 10-micrometer thickness was performed to the work-piece susceptor for centerless grinders by the same suspension plating of technique as an example 2 using the above-mentioned processing article. The size of the sliding surface of work-piece susceptor was 600mm in width of face of 30mm, and die length, and the raw material was SUS304. Plating was performed on the same conditions as an example 2. The work-piece susceptor which performed suspension plating processing was equal to the activity for three months or more as a cradle in the grinding of sintered alumina. In addition, when not performing plating processing, exchange was required of the activity for two weeks because of wear by sliding.

[0042]

[Example 4] The micron size diamond powder of grain size 2-3 was used for the processing raw material. The mean particle diameter of this powder is 1.98 micrometers, and was presenting off-white. 200g of this powder was thrown in in the 800ml sulfuric acid, it was heated at 210-240 degrees C, the chromic-acid

water solution was dropped intermittently, and boiling processing was performed in the condition of maintaining the red of a chromic acid for 2 hours. The processing article fully rinsed after cooling presented white, and the liquid distributed in purified water presented opalescence. In this liquid, even if 2 hours after distribution passed, the settling particle was not accepted. In addition, when the above-mentioned processing is not performed, initiation of sedimentation is accepted immediately after distribution.

[0043] Methyl alcohol 100ml was added to 10g of obtained processing articles, thick dispersion liquid were prepared, subsequently 50g of phenol resin was added, and it fully agitated. The obtained mixed liquor is heated weakly and alcohol was evaporated, when it became *****, it poured in into the metal mold of a grinding stone, and the cup mold polish grinding stone of six A2 type with an outer diameter [for the speculum sample fabrication of cemented carbide / of 150mm] and a bore of 100mm was manufactured by 190-degree C heating and application of pressure of 200kg/cm² of planar pressure. In this grinding stone, it was confirmed by microscope observation that the diamond particle is distributing in a matrix by the simple grain child substantially.

[0044]

[Example 5] The fines which carried out centrifugal separation of the supernatant after making it once distribute underwater and putting the raw material for micron size diamonds currently called the zero class one whole day and night, and carried out uptake were used for the processing raw material. Mean particle diameter is 90nm and this powder presented black. About 100g of this powder, 500ml of sulfuric acids and 50ml HNO₃ were added, and boiling processing was performed at 270-300 degrees C for 4 hours. The obtained processing article presented gray and the liquid distributed in purified water presented off-white. In this liquid, even if 72 hours after distribution passed, the settling particle was not accepted. When these dispersion liquid were diluted to diamond concentration [of 100 ppm] . and were used as a nucleation agent of a CVD diamond by the same approach as an example 1, the value of about 1x10¹¹ was acquired as a nucleation consistency.

[0045]

[Example 6] It set to a series of processings which fixed the amount of processed diamonds to 100g, and fixed the heating processing time in 1 hour, and outline suspension time amount in purified water was compared. A result is shown below.

粒度呼称	平均粒径	硫酸量	添加酸化剂		处理温度	懸濁時間
	(nm)	(ml)	種類	添加量	(°C)	(hr)
1 - 2	1530	500	—	—	300-320	1
		500	HClO ₄	50 ml	210-230	4
0 - 1	540	800	—	—	300-320	9
		800	HNO ₃	50 ml	280-300	20
0 - 1/2	420	800	—	—	290-310	12
		800	KNO ₃	100 g	240-270	30
0 - 1/6	140	800	—	—	290-310	30
		800	KNO ₃	100 g	240-270	60

[0046]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, while the impurity intermingled in this invention by igniting a diamond very fine particle in sulfuric-acid content processing liquid is removed, refining to the hydrophilic property of a diamond particle front face is attained effectively. Manufacture of the diamond very fine particle which maintains by this the suspension condition stabilized underwater was attained.

[0047] In the diamond formation by the CVD method, achievement of a high nucleation consistency is possible by leaps and bounds compared with the conventional approach by creating suspension with the application of this invention approach for example, in a cluster diamond, and pretreating the silicon sheet metal as a deposit substrate now. Consequently, formation of the diamond thin film of uniform thickness was attained.

[Translation done.]